

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-021943

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C08G 75/20
H01M 8/10

(21)Application number : 08-169932

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1996

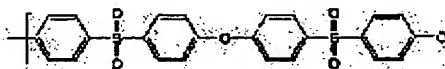
(72)Inventor : IWASAKI KATSUHIKO
YAMAMOTO TAKETSUGU
HARADA HIROSHI
TERAHARA ATSUSHI
SATO KUNIHISA

(54) POLYMER ELECTROLYTIC SUBSTANCE FOR FUEL CELL, AND FUEL CELL

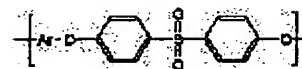
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolytic substance which can be easily synthesized at low cost and has high water-proofness and high output function by using sulfonated polymer produced by sulfonation of only a structural unit having a specified formula and having specified ionexchange group equivalent weight as the solid electrolytic substance.

SOLUTION: This polymer electrolytic substance for a fuel cell is a sulfonated polymer which is obtained by sulfonating only a structural unit having a structural formula II of a copolymer comprising a structural unit having a structural formula I and the structural unit having the structural formula II and has 500-2500g/mol ion-exchange group equivalent weight. In the structural unit having the formula II, Ar stands for a divalent aromatic group.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21943

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02			H 0 1 M 8/02	P
C 0 8 G 75/20	NTV		C 0 8 G 75/20	NTV
H 0 1 M 8/10			H 0 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-169932

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月28日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 岩崎 克彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 山本 武雄

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 原田 博史

愛媛県新居浜市数箇町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

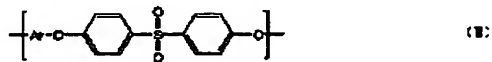
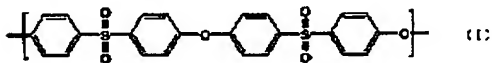
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用高分子電解質及び燃料電池

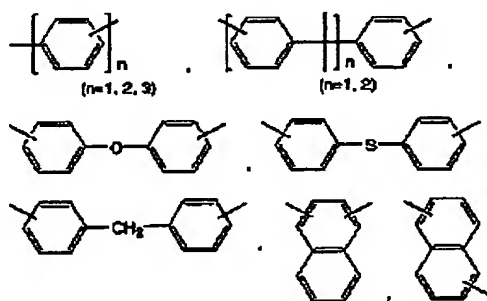
(57) 【要約】

【課題】安価であり、合成が容易であり、かつ高性能な燃料電池用高分子電解質を提供する。

【解決手段】下記構造式(I)で表される構造単位及び下記構造式(II)で表される構造単位を共に有する共重合体の、実質的に構造式(II)で表される構造単位のみをスルホン化して得られる。イオン交換基当量重量が500~2500g/molのスルホン化ポリマーからなる燃料電池用高分子電解質。該燃料電池用高分子電解質よりなる燃料電池用高分子電解質膜、及び該燃料電池用高分子電解質膜を使用する燃料電池。



(式中、Arは下記の構造のうち少なくとも一つである。)



(2)

特開平10-21943

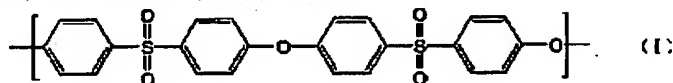
1

2

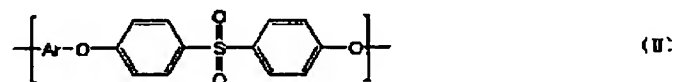
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記構造式(I)で表される構造単位及び下記構造式(II)で表される構造単位を共に有する共重合体の、実質的に構造式(II)で表される構造単位のみ*

*をスルホン化して得られる、イオン交換基当量重量が500~2500g/molのスルホン化ポリマーからなることを特徴とする燃料電池用高分子電解質。

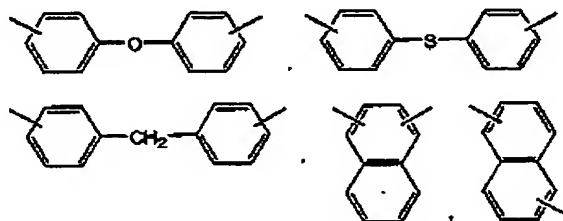
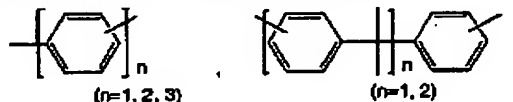


(I)



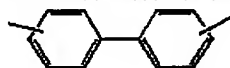
(II)

(式中、Arは下記の構造のうち少なくとも一つであ ※ ※る。)



【請求項2】イオン交換基当量重量が550~1500g/molのスルホン化ポリマーからなることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用高分子電解質。

【請求項3】Arが、下記の構造であることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用高分子電解質。



【請求項4】構造式(I)と(II)の共重合比を制御することにより得られたことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の燃料電池用高分子電解質。

【請求項5】請求項1~3のいずれかに記載の燃料電池用高分子電解質よりなることを特徴とする燃料電池用高分子電解質膜。

【請求項6】請求項1~3のいずれかに記載の燃料電池用高分子電解質を、溶液キャスト法、熔融プレス法または熔融押し出し法により製膜して得ることを特徴とする燃料電池用高分子電解質膜の製造方法。

【請求項7】請求項5記載の燃料電池用高分子電解質膜を使用してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用高分子電解質、その製造方法、及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題のクローズアップとともに

に新エネルギー技術が社会の脚光を浴びるようになってきた。燃料電池技術は、これら新エネルギー技術の柱の一つとして数えられており、将来、最も重要なテクノロジーの一つとなるものと期待されている。なかでも電解質にプロトン伝導性の高分子を用いた高分子型燃料電池は、低温における作動性が良好であり、小型軽量化が可能等の特徴から特に注目されている。

【0003】高分子型燃料電池用的高分子電解質としては、例えば超強酸基含有フッ素系高分子であるナフィオン(Nafion、デュポン社の登録商標、以下同様。)が知られている。しかし、ナフィオンはフッ素系のポリマーであるため非常に高価であると同時に、燃料電池として使用する際には低湿水性のために水分管理を十分にする必要がある。また、含フッ素化合物は、合成時および廃棄時の環境への配慮も必要となってくる。そこで、非フッ素系のプロトン伝導体的高分子電解質が市場から望まれていた。

【0004】非フッ素系ポリマーをベースとした高分子プロトン伝導体についても既にいくつかの取り組みがなされている。例えばスルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を電解質に用いた燃料電池の検討がなされている。スルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンの合成およびその特性に関する詳細な報告が、Polymer, 1987, vol. 28, 1009, にある。この中で、有機溶媒に難溶性の芳香族ポリエーテルエーテルケトンが、高度にスルホン化することにより有機溶媒に可溶となり成膜が容

(3)

特開平10-21943

易になることが紹介されている。しかし、これらのスルホン化芳香族ポリエーテルケトンは、同時に親水性も向上し、水溶性となったりあるいは吸水時の強度低下などを引き起こす。特に、水溶性となる場合には、かかる燃料電池が通常燃料と酸素の反応により水を副生することから、そのまま燃料電池用電解質へ利用するには適さない。スルホン化芳香族ポリエーテルケトンの電解質に関する特開平6-93114号公報では、ポリマー合成時に架橋を起こし得る官能基を導入し、製膜後にこの官能基を架橋するプロセスを経て、強度的にも優れた電解質の製造に成功している。

【0005】Polymeric Materials Science and Engineering, 68, 122-123 (1993) 及び米国特許第5271813号明細書には、スルホン化芳香族ポリエーテルケトンやスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンなどのポリマーのスルホン化物が、水の電気分解装置の電解質として利用できることが記載されている（ここでポリエーテルスルホンとして用いられているUDELP-1700は、ポリスルホン（PSF）に分類されるポリマーである。）。しかし、これらのポリマーのスルホン化物の一次構造あるいはイオン交換基当量重量等の諸物性に関する記載は全くなく、得られたスルホン化ポ

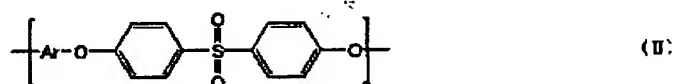
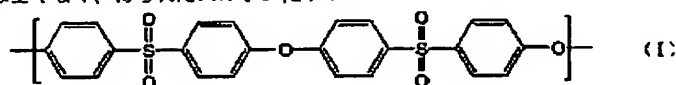
リスルホンは吸水率が高くて水に溶解しないようにするのは困難であった。

【0006】

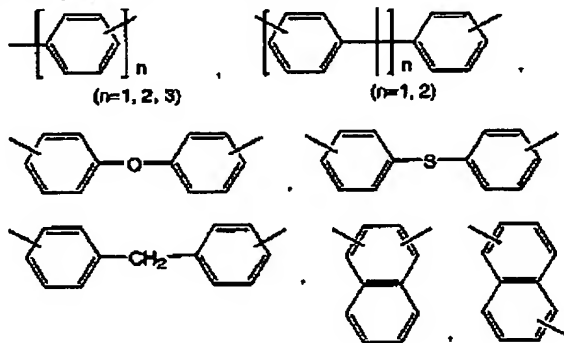
【発明が解決しようとする課題】これら従来の技術においては、電解質が高価であったり、強度が不十分であったり、あるいは、高分子材料の合成が困難である等の問題点があった。本発明の目的は、安価で合成が容易であり、耐水性が高く、かつ高性能な燃料電池用高分子電解質を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】このような事情をみて、本発明者らは鋭意研究の結果、本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、下記構造式（I）で表される構造単位及び下記構造式（II）で表される構造単位を共に有する共重合体の、実質的に構造式（II）で表される構造単位のみをスルホン化して得られる、イオン交換基当量重量が500～2500g/molのスルホン化ポリマーからなる燃料電池用高分子電解質、該燃料電池用高分子電解質よりなる燃料電池用高分子電解質膜、及び該燃料電池用高分子電解質膜を使用する燃料電池にかかるものである。



（式中、Arは下記の構造のうち少なくとも一つであ ※30※る。）



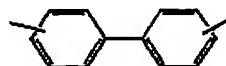
以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の燃料電池用高分子電解質は、上記構造式（I）で表される構造単位及び上記構造式（II）で表される構造単位を共に有するポリエーテルスルホン共重合体の、実質的に構造式（II）で表される構造単位のみをスルホン化して得られる、イオン交換基当量重量が500～2500g/molのスルホン化ポ

リマーからなる。

【0009】該ポリエーテルスルホン共重合体における構造式（II）で表される構造単位において、Arは上記の2種の芳香族基であり、好ましくは下記の構造のものである。



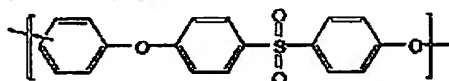
(4)

特開平10-21943

5

【0010】該ポリエーテルスルホン共重合体の合成方法は、たとえば特公昭62-28169号公報記載の方法等が公知である。該高分子の分子量は、特に制限はないが、好ましくは重量平均分子量が5,000~20,000、さらに好ましくは10,000~100,000である。分子量が5,000より小さいと製膜後に得られる膜の強度が弱くなり、分子量が200,000より大きいと成形加工が困難となる。

【0011】該ポリエーテルスルホン共重合体をスルホン化する方法、すなわちスルホン酸基をポリマー鎖中に*



6

*導入する方法としては、たとえば特公昭61-36781号公報、特公平2-17571号公報や特公平1-54323号公報が公知である。特公昭61-36781号公報においては、上記構造式(I)で表される構造単位及び下記構造式(III)で表される構造単位を有する共重合体を濃硫酸によりスルホン化する方法が記載されている。具体的には、該共重合体を濃硫酸に溶解し、室温にて数時間攪拌することで、下記構造式(III)で表される構造単位のみが選択的にスルホン化できることが記載されている。

(III)

【0012】本発明の該ポリエーテルスルホン共重合体をスルホン化する際に用いるスルホン化剤には、特に制限はないが、上記構造式(II)で表される構造単位のみを選択的かつ定量的にスルホン化し得る濃硫酸を用いるのが好ましい。

【0013】本発明の燃料電池用高分子電解質は、該ポリエーテルスルホン共重合体の上記構造式(II)で表される構造単位のみをスルホン化して得られる、イオン交換基当量重量が500~2500g/molのスルホン化ポリマーからなる。好ましくは、イオン交換基当量重量は550~1500g/molであり、さらに好ましくは600~1000g/molである。イオン交換基当量重量が2500g/molを越えると出力性能が低下することがあり、500g/molより低いと該共重合体の耐水性が低下し、それぞれ好ましくない。

【0014】なお、本発明でイオン交換基当量重量とは、導入されたスルホン酸基単位モルあたりの該スルホン化ポリマーの分子量を表し、スルホン酸基の導入量を示す。イオン交換基当量重量は、たとえば特公平1-52866号明細書に記載の酸塩基滴定法等により測定が可能である。

【0015】スルホン化された該ポリエーテルスルホン共重合体のイオン交換基当量重量を500~2500g/molに制御する方法としては、該ポリエーテルスルホン共重合体の上記構造式(I)と上記構造式(II)で表される構造単位の共重合比を制御する方法を用いることができる。

【0016】該ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化に際しては、上記構造式(II)で表される構造単位の中でもスルホン基(-SO₃-)と隣接しない芳香環、即ちArで表されるユニットにのみ実質的にスルホン酸基(-SO₃H)が導入される。導入されるスルホン酸基の個数は、該芳香環のポリマー主鎖中での結合位置がオルト位またはパラ位の場合は該芳香環1個につき最高1個、該芳香環がメタ位にてポリマー主鎖中に結合している場合は該芳香環1個につき最高2個である。よって、該芳香環のポリマー主鎖中での結合位置により、同じ分子量

のポリマーでもスルホン化度(イオン交換基当量重量)の異なるスルホン化ポリマーを得ることができる。即ち本発明においては、目的とするスルホン化ポリマーのイオン交換基当量重量が決定されれば、それに見合った共重合比、Arユニットのポリマー主鎖中での結合位置のポリエーテルスルホン共重合体を選択あるいは合成し、定量的にスルホン化することで、目的とするスルホン化ポリマーを得ることができる。

【0017】高分子電解質は燃料電池用として使用する際には、通常膜の状態で使用される。スルホン化ポリマーを膜へ乾化する方法に特に制限はないが、溶融状態より製膜する方法(溶液キャスト法)あるいは溶融状態より製膜する方法(溶融プレス法もしくは溶融押し出し法)等が可能である。具体的には前者については、たとえばポリマーをN、N-ジメチルホルムアミド溶液よりガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜する。製膜に用いる溶媒は、高分子を溶解し、その後除去し得るものであるならば特に制限はなく、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、あるいはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。

【0018】膜の厚みは、特に制限はないが10~200μmが好ましい。実用に耐える膜の強度を得るには10μmより厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには200μmより薄い方が好ましい。膜厚は、溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。溶融状態より製膜する場合は、溶融プレス法あるいは溶融押し出し法等が可能である。

【0019】また、本発明の電解質を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤、等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できる。

【0020】燃料電池として用いる際の電解質と電極

(5)

特開平10-21943

8

の接合法についても特に制限はなく、公知の方法（例えば、電気化学、1985、53、269、記載の化学メッキ法、J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 1988、135(9)、2209、記載のガス拡散電極の熱プレス接合法など）を適用することが可能である。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各物性の測定条件は次の通りである。

【0022】(1) イオン交換基当量重量

測定しようとするスルホン化ポリマーを密閉できるガラス容器中に精秤（a（グラム））し、そこに過剰量の塩化カルシウム水溶液を添加して一晩攪拌する。系内に発生した塩化水素を0.1Nの水酸化ナトリウム標準水溶液（力価f）にて、指示薬にフェノールフタレインを用いて滴定（b（ml））する。以上の測定値からイオン交換基当量重量（g/mol）は下式より求められる。イオン交換基当量重量 = $(1000 \times a) / (0.1 \times b \times f)$

【0023】(2) 燃料電池出力性能

電極を接合した電解質を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。反応ガスには、水素/酸素を用い、共に1気圧の圧力にて、23℃の水バブラーを通して加湿した後、評価セルに供給した。ガス流量は、水素60ml/min、酸素40ml/min、セル温度は、23℃とした。電池出力性能は、H201B充放電装置（北斗電工社製）により評価した。

【0024】実施例1

(1) ポリエーテルスルホン共重合体の製造

4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4、4'-ジヒドロキシビフェニルおよび4、4'-ジクロロジフェニルスルホンをモノマーとしてなるポリエーテルスルホン共重合体は、重合溶媒としてジフェニルスルホンを用い、炭酸カリウムの存在下において4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4、4'-ジヒドロキシビフェニルを4、4'-ジクロロジフェニルスルホンと6:4:10の比にて反応させることにより調製した。重合温度は200~290℃の範囲内であった。実質的に等モル成分の全ビスフェノールとジハライドとをジハライドのモル当量の2倍よりわずかに過剰のモル当量の炭酸カリウムとともに用いた。上記構造式(1)と(1I)で表される構造単位の比が6:4となる。仕込みどおりの組成比の共重合体が得られていることを¹H-NMRにより確認した。得られたポリマーの1%N、N-ジメチルホルムアミド溶液中での25℃における還元粘度は、0.38であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）より求められる得られたポリマーの重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、55,000であった。

【0025】(2) ポリエーテルスルホン共重合体のス

ルホン化

温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた500ml丸底フラスコに、上記(1)で得られたポリエーテルスルホン共重合体25gと濃硫酸125mlを仕込み、窒素気流下、室温にて一晩攪拌して該ポリマーをスルホン化した。反応溶液を3リットルの脱イオン水にゆっくりと滴下することでスルホン化ポリエーテルスルホン共重合体を析出させ、ろ過回収した。析出した沈殿は、ミキサーを用いた脱イオン水洗浄と吸引ろ過器による回収操作を、洗液が中性になるまで繰り返した後、80℃にて一晩減圧乾燥した。得られたスルホン化ポリエーテルスルホンのイオン交換基当量重量は660g/molであった。スルホン化後のポリマーの滴定および¹H-NMR測定の結果より、スルホン酸基はポリマー主鎖中の4、4'-ジヒドロキシビフェニルユニットにのみ選択的かつ定量的に導入されていることを確認した。

【0026】(3) 燃料電池評価

N-メチル-2-ピロリドンに溶解した、上記(2)で得られたスルホン化ポリエーテルスルホン共重合体を、ガラス基板上に流延塗布し、80℃にて徐々に減圧度を上げながら一晩減圧乾燥後、さらに150℃に昇温して3時間減圧乾燥し、完全に溶媒を除去した。得られた膜は、淡褐色透明の柔軟な膜であり、厚みは140μmであった。該膜を直径30mmφに打ち抜いた後、ガス拡散電極を熱プレス接合し、燃料電池評価に用いた。ガス拡散電極には、0.35mg/cm²の白金を担持させた米国E-TEK Inc.製電極を使用した。20mmφに打ち抜いたガス拡散電極に、接合剤として5wt%ナフイオン溶液（米国アルドリッチ社、低級アルコール/水混合溶媒）0.1mlを均一に含浸させ、80℃にて2時間減圧乾燥して溶媒を除去した。該電極は、電解質膜とともに沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することで、接合剤部分に吸水させた。水中より取り出し、表面に付着した水分を除いた後、電極2枚で電解質膜を電極の酸媒面が電解質側に向くようにして挟み、80℃、80kgf/cm²にて90秒間プレスし、電極接合体を得た。得られた電極接合体を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。得られた電流密度-電圧プロットを図1に示す。

【0027】実施例2

(1) 燃料電池評価

実施例1(2)で得られたスルホン化ポリエーテルスルホン共重合体を熱プレス成形機により製膜した。2枚の0.2mm厚のテフロンシートの間、該ポリマー粉末0.5gを0.2mm厚、内径30mmφのアルミ製スパーサーとともに挟み、さらに2枚の3mm厚鉄板に挟んだ。280℃、5kgf/cm²にて3分間加熱した後、280℃、200kgf/cm²にて2分間熱プレス成形し、200μm厚の膜を得た。実施例1(3)と

(6)

特開平10-21943

9

同様にして電極接合し、電池出力性能を評価したところ、実施例1と同等の出力性能を示した。

【0028】実施例3

(1) ポリエーテルスルホン共重合体の製造

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4, 4'-ジヒドロキシビフェニルと4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンの比を7:3:10とした以外は、実施例1と同様にして、ポリエーテルスルホン共重合体を調製した。上記構造式(I)と(II)で表される構造単位の比が7:3となる、仕込みとおりの組成比の共重合体が得られていることを¹H-NMRにより確認した。得られたポリマーの1%N, N-ジメチルホルムアミド溶液中での25℃における還元粘度は0.39であり、GPCより求められる重量平均分子量(ポリスチレン換算)は57,000であった。

【0029】(2) ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化

上記(1)で得られたポリエーテルスルホン共重合体を実施例1(2)と同様にしてスルホン化し、イオン交換基当量重量が860g/molのスルホン化ポリエーテルスルホンを得た。スルホン化後のポリマーの滴定および¹H-NMR測定の結果より、スルホン酸基はポリマー主鎖中の4, 4'-ジヒドロキシビフェニルユニットにのみ選択的かつ定量的に導入されていることを確認した。

【0030】(3) 燃料電池評価

該ポリマーを実施例1(3)と同様にして製膜(淡褐色透明、120μm厚)し、ガス拡散電極接合後、燃料電池出力性能を評価した。その結果、実施例1および2同様燃料電池として動作した。電流密度10mA/cm²におけるセル電位は0.7Vであった。

【0031】実施例4

(1) ポリエーテルスルホン共重合体の製造

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4, 4'-ジヒドロキシビフェニルと4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンの比を9:1:10とした以外は、実施例1と同様にして、ポリエーテルスルホン共重合体を調製した。上記構造式(I)と(II)で表される構造単位の比が9:1となる、仕込みとおりの組成比の共重合体が得られていることを¹H-NMRにより確認した。得られたポリマーの1%N, N-ジメチルホルムアミド溶液中での25℃における還元粘度は0.38であり、GPCより求められる得られたポリマーの重量平均分子量(ポリスチレン換算)は54,000であった。

【0032】(2) ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化

上記(1)で得られたポリエーテルスルホン共重合体を実施例1(2)と同様にしてスルホン化し、イオン交換基当量重量が2500g/molのスルホン化ポリエーテルスルホンを得た。

10

【0033】(3) 燃料電池評価

該ポリマーを実施例1(3)と同様にして製膜(淡褐色透明、100μm厚)し、ガス拡散電極接合後、燃料電池出力性能を評価した。得られた電流密度-電圧プロットを図1に示す。燃料電池として動作するものの、イオン交換基当量重量が高すぎるためか実施例1~3と比較して発電能が低下している。

【0034】比較例1

(1) ポリエーテルスルホン共重合体の製造

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4, 4'-ジヒドロキシビフェニルと4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンの比を3:7:10とした以外は、実施例1と同様にして、ポリエーテルスルホン共重合体を調製した。上記構造式(I)と(II)で表される構造単位の比が3:7となる、仕込みとおりの組成比の共重合体が得られていることを¹H-NMRにより確認した。得られたポリマーの1%N, N-ジメチルホルムアミド溶液中での25℃における還元粘度は0.37であり、GPCより求められる重量平均分子量(ポリスチレン換算)は52,000であった。

【0035】(2) ポリエーテルスルホン共重合体のスルホン化

上記(1)で得られたポリエーテルスルホン共重合体を実施例1(2)と同様にしてスルホン化したところ、水に不溶のポリマーを得ることはできなかった。なお、上記構造式(I)で表される構造単位のみがスルホン化されていると仮定して計算したイオン交換基当量重量は、400g/molであった。

【0036】比較例2

ナフイオン117膜(膜厚:180μm)を電解質膜として用い、燃料電池出力性能を評価した。ナフイオン膜は、30mmφに打ち抜いた後、100℃の5%過酸化水素水中にて30分、続いて100℃の5%希硫酸中にて30分浸漬した後、100℃の脱イオン水にてよく洗浄した。洗浄後の膜に、実施例1(3)に示した方法によりガス拡散電極を接合し、電池出力性能を評価した。得られた電流密度-電圧プロットを図1に示す。

【0037】比較例3

(1) ポリエーテルスルホンホモポリマーのスルホン化
上記構造式(I)で表される構造単位のみからなるポリエーテルスルホンのスルホン化物を合成し、燃料電池用高分子電解質としての評価を以下のとおり試みた。ポリエーテルスルホン、スミカエクスPESE5200P

(1%N, N-ジメチルホルムアミド溶液の25℃における還元粘度=0.52)を、100℃にて一晩減圧乾燥した。温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた500ml丸底フラスコに、25gの乾燥したポリエーテルスルホンと濃硫酸125mlを仕込み、窒素気流下、室温にて一晩攪拌して均一な溶液とした(ポリエーテルスルホンホモポリマーは、本発明のポリエー

(7)

特開平10-21943

11

テルスルホン共重合体とは異なり、濃硫酸では全くスルホン化されない。この溶液に、窒素気流下、攪拌しながら、滴下ポートより48 mlのクロロ硫酸を添加した。滴下開始後しばらくはクロロ硫酸が濃硫酸中の水分と激しく反応して発泡するためゆっくりと滴下し、発泡が穏やかになった後は5分以内に滴下を完了させた。滴下完了後の反応溶液を、35℃にて5時間攪拌してポリエーテルスルホンのスルホン化を実施した。反応溶液を3リットルの脱イオン水にゆっくりと滴下することでスルホン化ポリエーテルスルホンを析出させ、ろ過回収した。析出した沈殿は、ミキサーを用いた脱イオン水洗浄と吸引ろ過器による回収操作を、洗液が中性になるまで繰り返した後、80℃にて一晚減圧乾燥した。得られたスルホン化ポリエーテルスルホンのイオン交換容量は720 g/molであった。

【0038】(2) 燃料電池評価

上記(1)で得られたスルホン化ポリエーテルスルホン*

12

＊を、実施例1(3)に記載した方法により製膜した。得られた膜は、実施例1(3)と同様にして電極接合を試みたが、沸騰水処理中に膜が完全に沸騰水に溶解してしまった。この結果より、実施例1の膜は、本比較例の膜よりスルホン酸基の導入量が多いにもかかわらず耐水性が高く、燃料電池用高分子電解質としてより好ましいと言える。

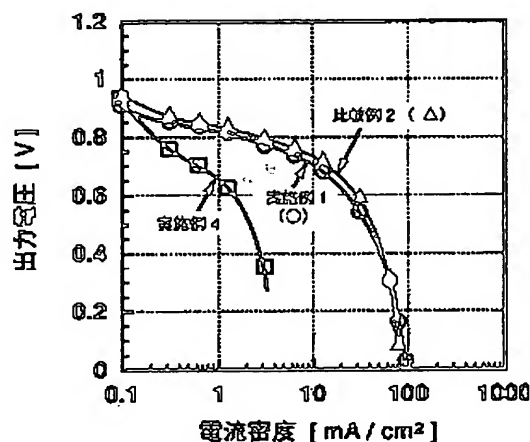
【0039】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明において、安価で合成が容易であり、耐水性が高く、かつ出力性能が高い燃料電池用高分子電解質、その製造方法、及び該高分子電解質を用いる燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例における燃料電池出力性能を示す電流密度-電圧プロットである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 寺原 淳
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 佐藤 邦久
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内